

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **04-185792**(43)Date of publication of application : **02.07.1992**

(51)Int.Cl.

D21H 13/00**D21H 21/14**(21)Application number : **02-304868**(71)Applicant : **CHISSO CORP**(22)Date of filing : **09.11.1990**(72)Inventor : **TAKAHASHI RYOJI****(54) LATENT BULKY PULP COMPOSITION AND METHOD FOR PREPARING THE SAME****(57)Abstract:**

PURPOSE: To prepare the subject composition having excellent moldability and processability retaining the strength, and giving sheets preserving the characteristic properties of cellulosic fibers such as the liquid-absorbing property and moisture-absorbing property by blending pulp with hydrophobic fibers, reacting the blended product with a crosslinking agent and subsequently opening the crosslinked product.

CONSTITUTION: 5-95 pts.wt. of pulp and 95-5 pts.wt. of hydrophobic fibers (preferably containing conjugated thermally fusible fibers obtained by melt-spinning two kinds or more of thermoplastic polymers having different melting points, respectively, into conjugated fibers) are blended, made to react with a crosslinking agent, preferably at a temperature below the melting point of the hydrophobic fibers, and subsequently opened to provide the objective composition.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51) Int.Cl. ⁴ D 2 1 H 13/00 17/00	識別記号	F I D 2 1 H 13/00 3/00 5/20	Z
請求項の数 8 (全 6 頁)			
(21) 出願番号 (22) 出願日 (65) 公開番号 (43) 公開日 審査請求日		(73) 特許権者 チッソ株式会社 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 6 番 32 号 (72) 発明者 高橋 良次 東京都練馬区南大泉 3 丁目 24 番 3 号 (74) 代理人 弁理士 野中 克彦 審査官 真々田 忠博	
(56) 参考文献 特開 昭 47-39704 (J P, A) 特開 昭 48-103802 (J P, A) 特公 昭 48-6657 (J P, B 2)		(58) 調査した分野(Int.Cl. ⁴ , D B 名) D21H 13/00, 3/00	

(54) 【発明の名称】 潜在嵩高性パルプ組成物およびその製造方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 パルプ 5～95 重量部と疎水性繊維 95～5 重量部の混合物 100 重量部に架橋剤を反応させて得られる潜在嵩高性パルプ組成物。

【請求項 2】 繊維の柔軟剤の存在下で架橋剤を反応させることを特徴とする特許請求の範囲第 (1) 項記載の潜在嵩高性パルプ組成物。

【請求項 3】 架橋剤を反応させる温度が疎水性繊維の融点以下である特許請求の範囲第 (1) 項記載の潜在嵩高性パルプ組成物。

【請求項 4】 疎水性繊維として融点の異なる 2 種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶融紡糸して得られる複合熱融着性繊維を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 (1) 項記載の潜在嵩高性パルプ組成物。

【請求項 5】 パルプと疎水性繊維を混合して架橋剤を反

2

応させ解繊させて製造することを特徴とする嵩高性パルプ組成物の製造方法。

【請求項 6】 繊維の柔軟剤の存在下で架橋剤を反応させることを特徴とする特許請求の範囲第 (5) 項記載の嵩高性パルプ組成物の製造方法。

【請求項 7】 架橋剤を反応させる温度が疎水性繊維の融点以下である特許請求の範囲第 (5) 項記載の嵩高性パルプ組成物の製造方法。

【請求項 8】 疎水性繊維として融点の異なる 2 種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶融紡糸して得られる複合熱融着性繊維を含有することを特徴とする特許請求の範囲第 (5) 項記載の嵩高性パルプ組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は嵩高性及び成形、加工性に優れ、強度を保持

3

し吸水性、吸湿性などセルロース系繊維の優れた特性を保持したシート及びマツトを製造するに好ましい材料を提供するものである。

〔従来技術とその問題点〕

バルブにホルマリン等を架橋反応させて高粘性とする技術は知られているが、そのようにしてバルブの高粘性を大としようとするれば架橋後の解繊時に短繊維化させる欠点がある。これを避けるために解繊助剤をバルブに対して1%以上付着させて解繊を容易にさせようとする技術があり、バルブ系の高粘性不織布の可能性は推測されているが架橋反応による水酸基の減少、従つて水が関与する水素結合量の低下、又高粘性のため接着点が少ないことからそのままシート化しても、高粘性には優れていてもシート強度が著しく低下し、成形、加工性もなく、実用的なレベルのシートは得られない。

しかし、従来の本発明に於ける実施例の如く、熱融着性繊維のチョップ及び熱水溶解性の繊維状バインダと混合抄紙して製造する高粘性シートは高粘性及び成形加工性、機能性に富み多くの用途が期待される。

しかしこの場合、比重の軽い熱融着性繊維を用いる場合は抄紙時にバルブ繊維との混合が問題となり均一のものにすることがむづかしい。

一方、バルブを架橋させ解繊した場合、架橋条件によつては無荷重で未架橋のものに比して10倍以上の高粘性となる。このものはプレスして厚みを減らすことができるが保管、運搬には多大な費用を要することも問題である。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明者は、高粘性バルブ組成物に係る上述の技術問題につき鋭意研究を行った。その結果、熱融着性繊維および熱水溶解性繊維状バインダーに代えて、特定の疎水性繊維チョップを使用することにより潜在高粘性組成物が得られ、この組成物は上述のすべて解消しうることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成した。

以上の記述から明らかに本発明の目的は架橋バルブの解繊が容易で、且保管、運搬に便利で更に抄紙時には熱融着性繊維他のバインダー繊維との混合性に優れたものとして、それ自身は高粘性にはないが解繊操作により容易に高粘性となる潜在高粘性バルブ組成物とその製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明は上記目標を達成するためのものであり、その要旨は以下の通りである。即ち、本発明のバルブ組成物は、

- (1) バルブと疎水性繊維のチョップの混合物に架橋剤を反応させて得られる潜在高粘性バルブ組成物であり、
- (2) 架橋剤を反応させるに際しては繊維の柔軟剤の存在下で反応させることを特徴とするものであり、
- (3) 架橋剤の反応温度は使用する疎水性繊維の融点以下で反応させることを特徴とし、

4

(4) 疎水性繊維として特に好ましいものは融点の異なる2種類以上の熱可塑性ポリマーを複合溶融防糸して得られる複合熱融着性繊維を含有するものである。

バルブと疎水性繊維のチョップの混合物を繊維の柔軟剤の存在下で架橋剤を反応させたものは、通常のバルブと疎水性繊維の混合物と同様な比重で紙状、シート状又はマツト状のものとして支障なく保管、運搬出来、特別に費用を増加させることはない。

このもの水中での解繊は極めて容易である。これは疎水性繊維がバルブ同志の水素結合による強固な固着を防げ、更には繊維の柔軟剤により、バルブ繊維並びに疎水性繊維の繊維間のすべりを良くし解繊容易で柔軟な高粘性組成物を得ることができる。但し、架橋反応の反応温度は混合使用している繊維の融点より低い温度に保つことが必要である。融点附近或はそれ以上とした場合、疎水性繊維の融着がおこり解繊困難となり、目的とは逆となる。

本発明に係る疎水性繊維は水との親和性に乏しく、水と接して溶解したり膨潤したりしないものである。そのようなものとしてポリオレフィン系、ポリエーテル系、ポリアミド系、ポリイミド系、ポリアクリル系などで分子内に親水基を有しないものがあげられる。

更にこの疎水性繊維として熱融着性繊維を単独又は混合して使用して製造したものは解繊後そのまま或はバルブ繊維又は他の繊維と混合してシート又はマツトを製造することができ、これらは加熱により1部溶融させて高粘性を保ちながらシート強度を上げることができし、ヒートシール、エンボス加工など成形、加工が可能なものとなる。その具体例としてはポリエステル繊維、ポリアミド繊維があり、特に製紙用として開発されたフイブリ化されたポリオレフィン系合バルブが好ましい。更に好ましいものとしては融点の異なる2種類以上のポリマーで複合化させた複合熱融着性繊維である。

該複合熱融着性繊維を配合して製造したシート又はマツトをヒートシール、エンボス加工、他成形加工をする場合は加熱温度を該繊維中の高融点ポリマーの軟化点より低い低融点ポリマーの軟化点より高い温度で加工することにより、低融点ポリマー部分が溶融し、複合熱融着性繊維を相互に固着しエンボス成形などが容易に行われる。この場合高融点ポリマー繊維は形状が変らずシート自体の強度保持に寄与しエンボス加工時に加熱されない部分は高粘性バルブにより高粘性が保たれるので高粘性で且エンボス加工性に優れた強固で装飾性の優れたセルロース系高粘性シートを得ることができる。

従つてあらかじめ必要量の複合熱融着性繊維を混合する又は必要量以上に混合して架橋させて得られるものにバルブや他の繊維を混合使用して所望のシート又はマツトを製造することができる。

融点の異なる2種類以上のポリマーを組み合わせた複合熱融着性繊維としてはその組み合わせるポリマー及び該

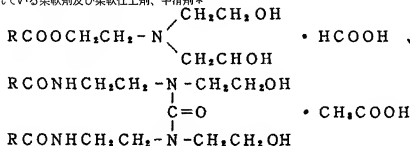
5

繊維の製造については数多くあり、それらは繊維表面が疎水性である限り本発明の対象繊維として使用できる。

その具体例としては、第1にポリプロピレン/ポリエチレン複合繊維（商品名：チツソポリプロES繊維）があり低融点成分の融点がいずれも135℃以下であり100℃以下のものもありかかる目的には特に望ましいものである。

そのほかにポリエステル/低融点ポリエステル、ポリエステル/低融点ポリエチレン、ポリプロピレン/低融点エチレン-酢ビコポリマー、ナイロン66/ナイロン6、ナイロン6/ポリエチレン、ポリエステル/ナイロン6などがあり同様に使用できる。

本発明における繊維の柔軟剤としては、通常繊維工業において使用されている柔軟剤及び柔軟仕上げ剤、平滑剤*



などの第4級アンモニウム塩型やアミン塩型、アミド型などがある。生成物が吸水性を目的とする場合はアニオン系、ノニオン系又は両性の柔軟剤を使用することが望ましい。

又、家庭用として市販されており、洗濯時に使用されている柔軟仕上げ剤も有効である。

柔軟剤の使用量は0.1%以下の付着で十分効果が得られる。通常0.05%以下の付着量で使用できるので解繊し抄紙する場合、排水上COD又はBOD負荷が軽いものとなり好ましい。

架橋反応によりパルプに高粘性を与えるものとしては、分子内にセルロースと反応する2ヶ以上の官能基を有するもので、これらはセルロース分子内又は分子間架橋によりパルプの形状撹拌状態に固定化させるため高粘性となり寸法安定性の優れたものとなると推定される。

架橋剤の化学構造は官能基間に少なくとも2ヶ以上の原子を有するものでメチロール、アルコキシメチル、アルデヒド、イソシアネート、エポキシ、ビニルカルボン酸、酸無水物その他セルロースのヒドロキシル基と反応するものと複数個有する。

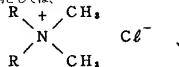
又、エポキシドヒドリンのような含ハロゲン化合物については苛性ソーダなどのアルカリを用いることにより効果的に架橋させ使用することができる。

更に好ましくは架橋性官能基間に環状構造を有するものである。特に架橋性官能基としてN-メチロール基を有する化合物は反応性に富み好ましい。又これらの安定化又は/及び反応性のコントロールのためのアルコキシ

6

*が使用できる。これらは繊維表面の摩擦抵抗を下げ滑り易くすることで解繊を容易とし且つ生成物が架橋構造をとることで本来は硬いものとなるがこれをやわらげしなやかなものとする。これらの柔軟剤はカチオン系、アニオン系、両性、ノニオン系があり、カチオン系のものが繊維表面の摩擦係数をもっともよく低下させる能力があり本発明の目的によく適合する。

その例としては、



化したN-アルコキシメチル化合物も同様である。具体例としては次のものがあげられる。

ジメチロールエチレン尿素、ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素、ジメチロールプロピレン尿素、ジメチロールウロン、(テトラ、トリ、ジ)メチロールセチレンジ尿素、(テトラ、トリ、ジ)メチロールメラミンなどである。

これらのN-メチロール化合物を使用した場合、高温での処理、pHを中性とする以外での処理などで微量のホルマリンが生成する。この対策としてホルマリン捕捉剤の使用などで遊離のホルマリンで抑制する方法がある。

又、非ホルマリン系の架橋剤を使用することによって解決できる。このようなものとしてはエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物、ジヒドロキシエチレン尿素及び1,3ジメチル誘導体などが有効である。

これらの架橋剤の使用量はパルプに対して2重量%以上反応させたものが有効で50%以内が好ましい。

本発明の潜在高粘性パルプ組成物の製造方法は架橋剤、触媒、繊維の柔軟剤を添加した水溶液にパルプ及び疎水性繊維のチョップを混合攪拌均一なものとし所定量の架橋剤が付着するようにし、しばらくした後乾燥し加熱架橋反応を行い製造する。ここでチョップとは長繊維を1cm以下、好ましくは数mmの長さで切断して得られた短繊維をいう。混合比率は重量比でパルプ5〜95部に対し

疎水性繊維95～5部好ましくは20～80部対80～20部である。

生成物はシート状又はマット状又は塊状など、乾燥、架橋反応の装置によって異なるが比重は通常のバルブ系と同様であり嵩高性がなく、保管及び運送コストがかさむなどの問題がない。

このものは嵩高性シートを製造するに際して通常の離解操作を行うことにより容易に解繊出来極めて嵩高いバルブを得ることができる。又、加工性を保持させるために嵩高性の架橋バルブと熱融着性繊維を混抄して製造する場合には、本発明の疎水性繊維として熱融着性繊維を混合し融点以下の温度で架橋反応させることによりこれを解繊しそのまま使用するかバルブ又は他繊維を混合使用抄紙してシート性やエンボス加工性などの加工成形性の優れたシートを製造することができる。

通常バルブと熱融着性繊維のチョップを混合抄紙する場合は希薄状態での使用のため均一に混合しにくい。そのために混合方法に工夫したり特別な界面活性剤を使用して分離するのを防止しようとしている。

本発明による組成物はシートの調製時に混合する場合に比してバルブと使用する熱融着性繊維の均一化は容易で分離しにくいものとなる。この性質はバルブと熱融着性繊維即ち疎水性繊維のチョップを均一に混合してフィブリル化操作を行ったものについて架橋反応を行った場合は更に顕著となる。

本発明の組成物は抄紙法と組み合わせて使用するのが好ましいが、このものを水中で解繊、乾燥後乾式法による嵩高性シート又はマットの原料として使用して均質で優れた加工性を有するセルロース系嵩高性シート又はマットを得ることができる。

【作用効果】

本発明によりセルロース系嵩高性シートの製造原料として保管、運搬上好ましく、使用時に容易に嵩高性となり、嵩高性シートの加工性を優れたものとする熱融着性繊維を内包した抄造上好ましい組成物が得られ不織布、機能紙として広く使用することができる。

実施例1

(製造)

針葉樹バルブとポリプロピレン/ポリエチレン複合熱融着性繊維(ツツン(株)製ツツンポリプロ繊維ESチョップ3デニール、カット長5mm)を8:2の比率でとり以下の処理液中で家庭用小型ミキサーを用いて離解混合した。

処理液組成

ジメチルホルジヒドロキシエチレン尿素	5 部
硝酸亜鉛	0.5 部
ジアルキルジメチルアンモニウムクロライド (ミソ油脂(株)エゴコールSD-75)	0.02部
水	94.5 部

混合後ガラス製のローテで吸引し過ししり率が約2/1(液/混合物)とし、これを100℃1時間乾燥し、次い

で115℃20分加熱反応させて潜在嵩高性シートを得た。厚みは架橋剤なしで同様に処理したもの(未架橋系)とほとんど同じであった。

(評価)

○このものを家庭用ミキサーを用いて水中で解繊した。ミキサーの回転負荷をスライダックで40Vに調節し弱い攪拌で解繊を行った所90%以上解繊されたと認められる時間は20秒以内であった。

○解繊後ガラス製のローテを用いてやや圧縮しながら吸引し過しシート状のサンプルを得てこれを乾燥した。このものの重量増は使用バルブに対して11.3%であり、厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしで同様な処理を行ったものに比して10.5倍であった。

(シート化)

上記によって得られた嵩高状態の架橋バルブ組成物97部とポリビニルアルコール繊維(PVAバインダー繊維、クラレ(株)製VP105-2)3部を分散剤としてポリアクリルアミド(製鉄化学(株)製PAM)を使用して水中に分散させて紙料を調製した。架橋バルブとES繊維のチョップは紙料調製時に分離することなく均一な状態を保った。これをクツビー型標準シートマシンで抄造し、ヤンキー式乾燥機で乾燥して嵩高性シートを得た。秤量は200g/m²に設定した。厚みを測定し、JIS P 8113に従って引張試験を行い製断長を測定した。シート製造条件、引張試験、他の測定結果は表に示す。

比較例1

ES繊維のチョップ及び柔軟剤の添加がない以外は実施例1と同様にして架橋反応を行った。生成物の解繊性はミキサーの回転負荷がスライダック40Vでは120秒でも解繊状態のものは50%以下であった。80Vに負荷を上げ解繊を行い過乾燥して嵩高性の架橋バルブを製造した。重量増は使用バルブに対して9.8%であり、厚みは無荷重で測定した結果、架橋剤なしで同様な処理を行ったものに比して10.2倍であった。

上記によって得られた嵩高性の架橋バルブ97部とPVAバインダー繊維3部を分散剤としてPAMを用いて水中に分散させ紙料を調製した。これをクツビー型標準マシンで抄造し、ヤンキー式乾燥機で乾燥して嵩高性シートを得た。実施例1と同様にして引張試験他の測定を行った。シート製造条件、引張試験他の測定結果は表に示す。

比較例2

針葉樹バルブ77部、ESチョップ20部及びバインダー繊維3部を分散剤としてPAMを使用して水中に分散させ紙料を調製した。この場合、混合攪拌に際してESチョップは空気泡をまき込み、浮上分離しやすかったため、攪拌速度を遅くし均一状態としてクツビー型標準マシンで抄造、ヤンキー式乾燥機で乾燥シートを得て実施例1と同様にして引張試験他の測定した。シート製造条件、引張試験他の測定結果は表に示す。

実施例 2

針葉樹バルブとESチヨツブを85:15の比率でとり、処理液を以下の組成とした以外は実施例 1 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	10 部
硝酸亜鉛	1 部
ポリアミン・ポリアミド型柔軟剤	0.02部
(ミヨシ油脂(株)製ハイソフロンMX)	
水	89 部

更に実施例 1 と同様にして嵩高性シートを製造し引張試験他の測定を行った。結果は表に示す。

実施例 3

針葉樹バルブとESチヨツブを85:15の比率でとり処理液を以下の組成とした以外は実施例 1 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

テトラメチロールアセチレンジ尿素	5 部
硝酸亜鉛	1 部
エポコールSD-75	0.02部
水	94 部

更に実施例 1 と同様にして嵩高性シートを得て、引張試験他の測定を行った。結果は表に示す。

実施例 4

針葉樹バルブとESチヨツブを85:15の比率でとり処理液を以下の組成とした以外は実施例 1 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

グリセロールジグリシジルエーテル	10 部
------------------	------

Zn(BF ₄) ₂	2 部
エポコールSD-75	0.02部
水	88 部

更に実施例 1 と同様にして嵩高性シートを得て引張試験他の測定を行った。結果は表に示す。

実施例 5

針葉樹バルブとポリプロピレン繊維(チツソ(株)製Pチヨツブ)の比を80:20とし、処理液を以下とし、反応温度を120℃15分とする以外は実施例 1 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	5 部
硝酸亜鉛	1 部
水	94 部

実施例 6

針葉樹バルブとPチヨツブの比率を70:30とし、下記の処理液とし実施例 5 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

ジメチロールジヒドロキシエチレン尿素	10 部
硝酸亜鉛	1 部
水	89 部

実施例 7

針葉樹バルブとPチヨツブの比率を80:20とし下記の処理液として実施例 5 と同様にして潜在嵩高性バルブ組成物を製造し評価を行った。結果は表に示す。

処理液

グリセロールジグリシジルエーテル	10 部
Zn(BF ₄) ₂	2 部
水	88 部

表

例	実施例1	比較例1	比較例2	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
1. 溶在重合性ペルプ評価 ① 溶在重合性ペルプの厚み (実測値との比較) ② 解 織 性 (40Vで90分溶解する時間) ③ 重量増分 (対ペルプ) ④ 解織性の高減 (実測値との比較)	同様 20秒以内 11.3% 10.8倍	同様 120秒以上 9.8% 10.2倍		同様 20秒以内 18.6% 12.4倍	同様 20秒以内 11.8% 12.1倍	同様 20秒以内 15.3% 8.6倍	同様 80秒以内 10.7% 10.5倍	同様 80秒以内 19.4% 9.1倍	同様 80秒以内 14.8% 8.4倍
2. シート製造条件 解織された実測ペルプ組成物 ペルプ 解織された実測ペルプ バインダー繊維 分散剤	97部 — — 3部 PAM	— — 97部 3部 PAM	ESコアブ 20部 77部 — 3部 PAM	97部 — — 3部 PAM	97部 — — 3部 PAM	97部 — — 3部 PAM			
3. 生成シートの評価 厚み mm 坪 重 g/m ² 引 張 強 度 (切断長)	1.97 200 0.84	1.70 200 0.54	0.55 200 4.21 (1.40)		1.86 200 1.21 (0.40)				